Beiträge zur Kenntnis

der

Lithiumverbindungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen philosophischen Facultät der Universität Erlangen

vorgelegt von

Adolf Brinkmann
aus Hannover.

Göttingen,
Druck der Univ.-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1892.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie unter Leitung von Hofrat Professor Dr. Hilger ausgeführt.

Die vorliegende Arbeit bezweckt einerseits die bisher gebräuchlichen quantitativen Bestimmungsarten des Lithiums einer näheren Kritik zu unterziehen, andererseits die für die Trennung des Lithiums vom Magnesium geeigneten Methoden festzustellen; endlich umfasst dieselbe Versuche behufs Darstellung von Lithiumverbindungen, die entweder gar nicht oder in nur ungenügender Weise bekannt waren. Besonderes Augenmerk war auf die Verbindungen des Lithiums mit Schwefel, Selen und Tellur gerichtet.

Da es vor Allem wünschenswert erschien, ein völlig reines Material zur Verfügung zu haben, um hierdurch von vorn herein geringe Fehlerquellen, bedingt durch Anwesenheit anderer Metalle, namentlich der Alkalien auszuschliessen, so wurde folgender Weg eingeschlagen:

Das Ausgangsmaterial war ein Lithium carbonicum purissimum, dessen qualitative Untersuchung einen schwachen Eisengehalt, sowie deutliche Spuren von Magnesia ergab; Kalk oder andere alkalische Erden waren nicht vorhanden, jedoch traten bei der spektroskopischen Untersuchung starke Kalium- und Natriumlinien auf; Cäsium und Rubidium konnten nicht beobachtet werden.

Das Karbonat wurde in reiner, eisenfreier Salzsäure gelöst, der Säure-Überschuss durch zur Trockne-Verdampfen entfernt. Um die vorhandenen Spuren von Magnesium-

chlorid in das Oxyd überzuführen, wurde die Masse bei Luftzutritt in einer Platinschale stark geglüht.

Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, und die zurückbleibende Magnesia abfiltriert.

Zur Entfernung des Eisens wurde die Lösung mit Ammonflüssigkeit versetzt und in einer Platinschale aufgekocht. Nach einiger Zeit filtrierte man das Eisenoxydhydrat ab und dampfte wiederum zur Entfernung der Ammonsalze ein. Zuletzt wurde das Erhitzen bis zum Schmelzen des Lithiumchlorids fortgesetzt.

Die noch warme zerkleinerte Schmelze trug man sofort in ein Gemisch gleicher Teile absoluten Alkohols mit, über Natrium entwässertem, Äther ein; der das Gemisch enthaltende Kolben wurde sorgfältig verschlossen. Das geschmolzene Chlorlithium löste sich, nachdem geringe Mengen durch Zersetzung beim Glühen entstandenen Lithiumoxydes durch Zusatz einer Lösung von Salzsäuregas in wasserfreiem Äther beseitigt waren, unter Zerfall und Hinterlassen der Chloralkalien nach einigem Stehen auf.

Zu stark geglüht löst sich Chlorlithium infolge gebildeten Lithiumoxydes in Äther-Alkohol nur äusserst schwierig.

Nach Abfiltrieren der klaren Lösung wurde der Äther-Alkohol abdestilliert, die concentrierte Lösung in einer Platinschale eingedampft und mit Wasser aufgenommen.

Aus dieser concentrierten Auflösung wurde sodann vermittelst einer gesättigten Ammoncarbonatlösung körniges kohlensaures Lithium ausgefällt. Durch wiederholtes Waschen mit 60 % Alkohol kann die Verbindung zum grössten Teile von Ammoniaksalzen befreit werden; die letzten Spuren derselben werden durch vorsichtiges Erhitzen in einer Silberschale beseitigt.

Wenig empfehlenswert hingegen ist es, die Lithium-

lösung mit festen Stückchen von kohlensaurem Ammon niederzuschlagen, auf ihrer Oberfläche lagert sich stets schwer lösliches Lithiumkarbonat ab, welches eine weitere Einwirkung verhindert. Ausserdem macht der hierdurch erfolgende grosse Überschuss an Ammonsalzen sich beim Glühen in höchst störender Weise geltend. Das auf diese Weise gereinigte kohlensaure Lithium stellte ein zartes, rein weisses Pulver dar, war völlig chlorfrei und zeigte im Spectralapparate keinerlei Kalium- noch Natriumlinien.

Versuche über die Zersetzungstemperaturen der für die Analyse in Betracht kommenden Lithiumsalze.

1) Chlorlithium.

Nach Stas [1]) kann Chlorlithium schon bei dunkler Glühhitze nicht ohne Gewichtsverlust geschmolzen werden, bei Weissglut tritt Verdampfen ein. Rose erwähnt, dass Lithiumchlorid beim Schmelzen durch Bildung von etwas kohlensaurem Lithium Chlor verliere und daher nach dem Glühen stets alkalisch reagiere.

Glühen im Wasserdampfe führt langsam bei Zusatz von Kieselsäure rascher, unter Bildung von Salzsäure Zersetzung herbei.

Die Untersuchung die Zersetzbarkeit des Lithiumchlorides betreffend wurde in zwei gleichlaufenden Versuchen: der eine Erhitzen von LiCl im Luftbade, der andere in einer zur Extraktbestimmung von Bier verwendeten, sogenannten Trockenente ausgeführt.

---

[1]) Gmelin Kraut Bd. II.

A. Versuch in Trockenenten.

0,5744 gr Lithiumchlorid wurden, gelöst in Wasser, in Trockenenten gebracht und sodann im Glycerinbade unter Überleiten eines trockenen Luftstromes auf 120° erhitzt. Nach 24stündigem Erhitzen auf 120° waren 0,6072 gr LiCl vorhanden. Die Temperatur wurde auf 160° im Ölbade gesteigert. Nach sechsstündigem Erhitzen ergab sich LiCl = 0,5934 gr.

6 Stunden bis 170° erhitzt: 0,5862 gr
„ „ 180° „ 0,5795 „
„ „ 190° „ 0,5754 „
„ „ 195° „ 0,5754 „

Chlorbestimmung des erhitzten Chlorlithiums.

Gefunden.	Berechnet.
0,4793 gr Cl	
Cl = 83,29 %	Cl = 83,53 %

Diesem Versuch zufolge trat Gewichtsconstanz bei 195° ein. Das in dieser Weise getrocknete Salz reagirte neutral.

B. Trocknen im Luftbade.

0,2 gr Li_2CO_3 entsprechend 0,229 gr LiCl wurden durch Salzsäure im Platintiegel zur Lösung gebracht und auf dem Wasserbade verdampft. Beim weiteren Trocknen im Luftbade trat constantes Gewicht bei 197—200° ein. Die Wägung lieferte 0,2302 gr LiCl statt 0,229 gr LiCl.

Analyse des getrockneten Lithiumchlorids.

Gefunden:

Li =	0,0374 gr	= 16,23 %
Cl =	0,193 „	= 84,02 „
		100,25 %

Berechnet:

Li = 16,47 %
Cl = 83,53 „
100,00 %

In beiden Fällen war bei einer Temperatur 200° LiCl unzersetzt geblieben.

Verhalten von Lithiumchlorid beim Glühen.

Zur Gewinnung eines Einblickes bezüglich des Verhaltens von Chlorlithium bei höheren Temperaturen, wurden 0,2297 gr LiCl bei dunkler Rotglut geschmolzen. Die Masse war leicht beweglich und griff Platin unter Bildung eines schwarzen Überzuges stark an. Erkaltet zerfloss das Salz und reagirte schwach alkalisch.

Der Gewichtsverlust betrug nach einem Erhitzen von 15 Minuten 0,0025 gr = 1,08 %.

Chlorbestimmung im Rückstand.

Cl gefunden: 0,189 gr = 82,28 %
„ berechnet: 0,1918 gr = 83,53 %

Lithiumbestimmung.

Li gefunden: 0,3073 = 16,23 %
Li berechnet: 0,0379 = 16,47 %

Dem zufolge trat bei dunkler Rotglut unter geringer Zersetzung bereits Verflüchtigung des Salzes ein.

Verhalten bei starker Rotglut.

0, 2297 gr LiCl wurden im Platintiegel 15 Minuten lang über dem Gebläse geglüht. Hierbei verflüchtigte sich die Verbindung in starkem Masse; denn die Gebläseflamme färbte sich intensiv rot.

Gewichtsverlust nach dem Glühen:

0,0415 gr = 18,1 %.

Chlorbestimmung im Rückstand.

Substanz: 0,1882 gr LiCl
Cl gefunden: 0,1354 gr = 71,94 %
Cl berechnet: 0,1572 gr = 83,53 %

Lithiumbestimmung.

Li gefunden: 0,0324 gr = 17,215 %
Li berechnet: 0,031 gr = 16,47 %

Der Glührückstand reagirte stark alkalisch.

In der Absicht die Menge des gebildeten Lithiumoxydes annähernd zu bestimmen wurden 0,25 gr LiCl 15 Minuten heftig geglüht. Die Masse wurde in Wasser gelöst und mit $^1/_{100}$ Normal-Salzsäure titriert; zur Neutralisation waren 1,2 cm erforderlich entsprechend 0,0036 gr Li_2O.

Durch die relativ leichte Zersetzbarkeit und Zerfliessbarkeit seines Chlorides bildet das Lithium einen Gegensatz zu den Chloriden der übrigen Alkalien, und nähert sich hierdurch mehr dem Magnesium; es lässt sich demnach gewissermassen als vermittelndes Glied zwischen der Alkali- und der Magnesiumgruppe auffassen.

Schwefelsaures Lithium.

0,4 gr Li_2CO_3 wurden in einem geräumigen Platintiegel vermittelst verdünnter Schwefelsäure gelöst, sodann zunächst auf dem Wasserbade, darauf im Luftbade eingedampft. Die letzten überschüssigen Schwefelsäure-Anteile durch vorsichtiges Erhitzen über freier Flamme entfernt und endlich stärker erhitzt. Das Sulfat schmolz hierbei zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Masse. Wie aus untenstehender Analyse ersichtlich, trat keine Verflüchtigung noch Zersetzung ein.

Es wurden beim schwachen Glühen erhalten.

0,5935 gr Li_2SO_4 statt 0,5945 gr Li_2SO_4

oder

99,775 % statt 100,0 %.

SO_3-*Bestimmung.*

Substanz: 0,5935 gr Li_2SO_4

SO_3 gefunden: 0,4325 = 72,86 %

„ berechnet: 0.4316 = 72,73 %

Lithiumbestimmung.

Gefunden Li_2O: 0,159 gr = 27,14 %

Berechnet Li_2O: 0,1617 gr = 27,27 %

SO_3 wurde zu hoch gefunden. Diese Fehlerquelle fand ihren Grund in der Eigenschaft des Barymsulfates schwefelsaures Lithium beim Fällen mit niederzureissen. Durch fortgesetztes Waschen mit heissem Wasser lässt sich Li_2SO_4 nicht völlig entfernen; das Barymsulfat zeigt spektroskopisch untersucht starke Lithiumlinien. Will man diesen Übelstand umgehen, so löst man nach wiederholter Dekantation das gefällte schwefelsaure Baryum in concentrierter Schwefelsäure, schlägt durch Verdünnen mit Wasser nieder und filtriert endlich.

Das in dieser Weise erhaltene Barymsulfat enthält Lithiumsulfat nur in Spuren.

Verhalten von Lithiumsulfat beim starken Glühen.

0,297 gr. Li_2SO_4 wurden circa 25 Minuten bei heller Rotglut über dem Gebläse erhitzt.

Die Gebläseflamme färbte sich schwach rot, das erstarrte Lithiumsulfat zog nach längerem Stehen an der Luft etwas Feuchtigkeit an und reagierte dabei schwach alkalisch.

SO_3-*Bestimmung im geglühten* Li_2SO_4.

Substanz: 0,2575 gr Li_2SO_4

Gefunden SO_3: 0,181 gr = 70,29 %

Li_2O: 0,0759 gr = 29,47 %

Aus den mit Li_2SO_4 vorgenommenen Versuchen folgt: Lithiumsulfat eignet sich vorzüglich zur quantitativen Lithiumbestimmung, weil es, bei nicht zu hohen Temperaturen erhitzt, sich weder verflüchtigt noch zersetzt. Dagegen veranlasst Glühen über dem Gebläse Verflüchtigung und führt ausserdem schwache Zersetzung herbei.

Zersetzbarkeit von Lithiumcarbonat.

Nach Arfvedson [1]) schmilzt kohlensaures Lithium in dunkler Rotglut zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch gesteht und in perlglänzende Bruchstücke zerfällt.

Troost [2]) führt an, dass es sich schon vor dem Schmelzen zersetze; anfangs stark, dann langsamer einen Teil der Kohlensäure verliere, welcher bis zu 83 Procent der vorhandenen betragen könne.

Behufs näherer Untersuchung dieser Angaben löste man 0,2 gr Li_2CO_3 in Salzsäure und entfernte durch Erhitzen die überschüssige Salzsäure.

Der in wenig Wasser gelöste Rückstand wurde durch Eintragen kleiner Stückchen von Ammoncarbonat gefällt, darauf eingedampft und zur teilweisen Entfernung der Ammonsalze im Luftbade auf 190° erhitzt. Die letzten Anteile der Ammonsalze verjagte man durch vorsichtiges Schmelzen vermittelst eines Bunsen-Brenner.

Die erstarrte Schmelze zog nach kurzer Zeit Wasser an; ihre Lösung wies eine deutliche Chlorreaction auf,

[1]) Gmelin-Kraut Bd. II. [2]) Ibid.

welche, da Ammonsalze abwesend waren, nur durch Einwirkung von Ammonchlorid auf Lithiumcarbonat entstanden sein konnte.

Es wurden daher direct 0,2 gr Li_2CO_3 mit etwas Ammonchlorid angefeuchtet und der Masse noch wenig festes Chlorammon beigefügt.

Nachdem Trocknen im Luftbade vorhergegangen, fand Erhitzen bis zum Schmelzen statt.

Während nun eine andere Probe Lithiumcarbonat nach dem Schmelzen für sich, wegen der relativen Schwerlöslichkeit des entstandenen Lithiumoxydes, kaum Wasser anzog, so trat das letztere bei Probe I im erhöhten Masse ein, welcher Umstand, im Verein mit einer deutlichen Chlorreaction für die Bildung des hygroskopischen Chlorlithiums sprach.

Um diesem durch die Ammonsalze hervorgerufenen Übelstande zu begegnen, lag die Frage nahe, ob die Anwendung von Natriumcarbonat nicht zu einem günstigeren Ergebnis führen würde.

Doch auch dieses Verfahren scheiterte an dem Umstande, dass einerseits Lithiumcarbonat nur teilweise zur Abscheidung gelangte, und anderseits das gefällte Salz sich beim Auswaschen wieder löste.

Versuche über die Zersetzungstemperatur von Lithiumkarbonat.

Je 0,1 gr Li_2CO_3 wurden bis zur Gewichtsconstanz auf 110° erhitzt.

Die Bestimmung der Kohlensäure erfolgte vermittelst Boraxglas nach Schaffgotsch.

CO_2 gefunden: 1) 59,53 % 2) 59,497 % 3) 59,527 %

CO_2 berechnet: 59,459 %

Demnach war eine Veränderung des Kohlensäuregehaltes nicht eingetreten.

Erhitzen bis auf 190 °.

CO_2 gefunden:

1) 59,604 % 2) 59,483 % 3) 59,468 %

Auch hier trat Zersetzung nicht ein

Zur Gewinnung eines Einblickes bezüglich des Verhaltens von kohlensaurem Lithium bei höheren Temperaturen schlug man folgenden Weg ein: Bei 110 ° getrocknetes Lithiumcarbonat wurde im Porzellanschiffchen, eingeschlossen in ein Bayonnetterohr, im Verbrennungsofen geglüht. Das Rohr war mit Chlorcalcium-U-Rohr und Liebig'schem Kali-Apparate verbunden.

Dauer des Glühens: 30—40 Minuten. Die letzten Kohlensäure-Anteile wurden vermittelst Durchsaugens trockener Luft beseitigt. Die im Schiffchen geschmolzene Masse erstarrte nach Wegnahme der, den Ofen bedeckenden Thonplatten in grossen glänzenden Blättern. Der Kohlensäureverlust betrug in 3 Fällen:

1) 5,82 % 2) 14,01 % 3) 10,8 %

Das Glühen wurde jedesmal bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung fortgesetzt.

Der Rückstand enthielt an Kohlensäure:

1) 56,77 % 2) 43,81 % 3) 47,33 %.

Eine annähernde Übereinstimmung betreffs des Kohlensäureverlustes konnte hierbei nicht erzielt werden.

Dagegen fand Trost's Angabe bezüglich der Zersetzungsintensität volle Bestätigung: Anfangs passierten die Kohlensäureblasen in rascher Aufeinanderfolge den Liebig'schen Apparat.

Der Rückstand, gelöst in Wasser, reagierte stark

alkalisch und war durch Kieselsäure des Schiffchens verunreinigt.

Das Untersuchungs-Ergebnis gestaltet sich folgendermassen:

1) Die Bestimmung des Lithium, als Carbonat, ist nur dann zulässig, wenn dasselbe in wässriger Lösung bereits in dieser Form vorhanden ist; dabei sind Temperaturen über 190° zu vermeiden.

2) Die Fällung durch Ammoncarbonat ist unvollständig; ausserdem erhöhen Ammonsalze, wie Ammonchlorid, die Zersetzbarkeit des Carbonats beim Schmelzen.

Quantitative Bestimmung des Lithiums als Phosphat.

Nach W. Mayer [1]) zeigt das klare Gemisch eines wässrigen Lithiumsalzes mit $^2/_3$gesättigtem orthophosphorsaurem Natron beim Stehen langsam zunehmende Trübung; beim Erhitzen scheidet es gesättigt orthophosphorsaures Lithion als schweren, weissen krystallinischen Niederschlag ab. Von demselben Niederschlage wird noch mehr erhalten, wenn man das bei der Fällung sauer gewordene Filtrat mit Ätznatron neutralisiert, mit Ammoniak vermischt und erhitzt. Auch liefern Lithionsalze mit flüchtiger Säure, wenn sie mit überschüssigem phosphorsaurem Natron zur Trockne verdampft, einen Salzrückstand, welcher beim Behandeln mit Wasser gesättigt phosphorsaures Lithium zurücklässt. Hierbei ist es einerlei, ob man statt des phosphorsauren Natron und Ätznatron phosphorsaures Ammoniak und Ätzammoniak anwendet, nur dass wegen Löslichkeit des gesättigt phosphorsauren Lithions in Ammonsalzen etwas davon in's Filtrat geht; aber wendet man

[1]) Ann. Chem. u. Pharm 98. 193.

zum Neutralisieren der frei werdenden Säure so viel kohlensaures Natron an, dass ein Teil desselben unzersetzt bleibt, so ist dem beim Abdampfen zur Trockne gesättigt bleibenden phosphorsaurem Lithium mehr oder weniger Lithiumcarbonat beigemischt. Die Fällung wurde genau nach der von Mayer angeführten Methode vorgenommen. Die Niederschläge wurden solange mit verdünnter Ammonflüssigkeit ausgewaschen bis keine Natriumlinien im Spektroskop mehr auftraten. Desgleichen dampfte man die Waschwässer ein, bis keine Ausscheidung von Lithiumphosphat mehr erfolgte. Dies pflegte nach 5maliger Wiederholung der Fall zu sein.

Zweimaliges Eindampfen lieferte 98,884 % Li_3PO_4; 5maliges Eindampfen 99,54 % Li_3PO_4.

Das Verfahren ist umständlich und erfordert sehr viel Zeit.

Quantitative Trennung des Lithiums von Magnesium.

Von den für die Trennung der alkalischen Erden von den Alkalien vorhandenen Methoden fanden hier nur die drei folgenden Berücksichtigung:

Die Quecksilberoxyd-Methode, die Methode vermittelst Baryumhydroxyd und die Oxalsäure-Methode.

Zur bequemeren Ausführung der Versuche wurde eine Chlorlithium-Lösung, welche in 10 ccm einen Gehalt von 0,2045 gr Li_2SO_4 aufwies, sowie eine solche von Magnesiumchlorid in 10 ccm 0,192 gr Magnesium enthaltend, hergestellt.

Beide Lösungen waren nahezu neutral.

I. Quecksilberoxydmethode (Berzelius)[1].

Hiernach verdampft man die Lösung der Chloride zur Trockne, glüht, sofern Chlorammon zugegen ist, erwärmt den Rückstand mit wenig Wasser, setzt in Wasser aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd hinzu, verdampft unter häufigem Umrühren im Wasserbade bis zur Trockne und glüht hierauf, um das entstandene Quecksilberchlorid, sowie das überschüssige Oxyd zu entfernen. Den Rückstannd behandelt man mit kleinen Mengen heissen Wassers, filtriert rasch ab und wäscht mit wenig heissem Wasser aus.

Bei Anwendung dieser Methode zur Trennung von Magnesium und Lithium sind folgende Punkte zu beachten:

1) Man wähle eine derartige Tiegelform, die eine möglichst enge Berührung der zu trennenden Substanzen mit Quecksilberoxyd ermöglicht; d. h. Tiegel mit steilen Wänden etwa nach Form der Rose'schen.

2) Unzulässig sind bei der Verjagung von Quecksilberoxyd und -chlorid zu hohe Temperaturen wegen oben erwähnter Flüchtigkeit von Chlorlithium. Beim Glühen z. B. im Hempel'schen Ofen trat Rot-Färbung der Flamme auf.

3) Das Auswaschen handhabe man in der Weise, dass die Magnesia direct im Tiegel mit heissem Wasser digeriert werde. Nach 3—4maliger Wiederholung ist die Magnesia lithiumfrei. Das Waschwasser soll durch ein möglichst kleines Filter abgegossen und ausgewaschen werden. Kleine Mengen Magnesia, die sich beim Concentrieren des Filtrates auf dem Wasserbade ausscheiden, werden der Hauptmenge hinzugefügt. Gewöhnlich muss das Eindampfen zweimal erfolgen.

Das Lithium führte man in das Sulfat über und wog letzteres.

[1]) Fresenius Quant. Anal. Bd. I.

Verlangt:

Li_2SO_4 = 0,2045 gr

Mg = 0,192 gr

Gefunden:

1)	Li_2SO_4	= 0,208 gr	Mg	=	0,188 gr
2)	„	= 0,2051 „	„	=	0,191 „
3)	„	= 0,2073 „	„	=	0,1902 „
4)	„	= 0,2061 „	„	=	0,1907 „
5)	„	= 0,2053 „	„	=	0,1901 „
6)	„	= 0,206 „	„	=	0,1909 „

Das Lithium wird bei dieser Methode um 1 % zu hoch gefunden, da ihm Spuren von Magnesia beigemischt sind. Die Magnesia liess spektroskopisch geprüft ein momentanes Aufblitzen der Lithiumlinie erkennen.

Methode mittelst Barymhydroxyd.

Diese zuerst von Liebig [1]) in Vorschlag gebrachte Methode wurde mit folgenden Abänderungen ausgeführt:

Die betreffenden Lösungen wurden erhitzt, in die heisse Flüssigkeit Baryumhydroxyd, fein aufgeschlämmt in Wasser, eingetragen und noch 10 Minuten im Kochen erhalten. Nach Absetzen des Niederschlages wurde mit Barytwasser auf die vollständige Ausfällung geprüft und nötigenfalls noch Baryt hinzugesetzt.

Zur Entfernung des grösseren Teils des Baryums wurde ungefähr eine halbe Stunde lang Kohlensäure in die siedende Flüssigkeit eingeleitet. Der aus Magnesia und Baryumcarbonat bestehende Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen, darauf in Salzsäure gelöst, das Baryum durch Schwefelsäure entfernt, und endlich das Magnesium, als Phosphat, gefällt.

[1]) Fresenius Quant. Anal. Bd. I.

Das Filtrat von Magnesium und Baryum wurde concentriert und das noch in Lösung befindliche Baryum durch kohlensaures Ammon beseitigt. Das Baryumcarbonat wurde mit siedendem Wasser ausgezogen.

Da es sich zeigte, dass hierdurch Baryum nicht völlig zu entfernen war, so wurde sofort mit Schwefelsäure gefällt. Im Filtrate erfolgte die Bestimmung des Lithiums

Substanz: 0,2045 gr Li_2SO_4, 0,192 gr Mg

Gefunden:

1)	Li_2SO_4 = 0,216 gr	Mg = 0,184 gr
2)	„ = 0,219 „	„ = 0,179 „
3)	„ = 0,2175 „	„ = 0,165 „
4)	„ = 0,2183 „	„ = 0,161 „

Nach obenstehenden Zahlen ergaben sich die für Li_2SO_4 gefundenen Werte um 6 % zu hoch.

Die Genauigkeit dieser Methode wurde beeinflusst:

1) Barymcarbonat reisst schwer lösliches kohlensaures Lithium mit nieder; die spectroskopische Prüfung des gefällten Baryumcarbonates wies starke Lithiumlinien auf.

2) Baryumsulfat zeigt dieselbe Eigenschaft im erhöhten Masse (Lithium lässt sich schon vermittelst Flammenreaction in ihm nachweisen). Umgehen lässt sich der Fehler nur durch Auflösen des $BaSo_4$ in concentrierter Schwefelsäure, eine Manipulation, welche die ohnehin schon complicierte Methode noch mehr erschwert.

Oxalsäure-Methode (Classen) [1].

Hat man, nach Classen, die Basen im Zustande von Chlormetallen, so setzt man ihnen so viel reine Oxalsäure zu als notwendig ist, um mit der Summe der Basen vier-

[1] Fresenius Quant. Anal. Bd. I.

fach oxalsaures Salz zu bilden, fügt etwas Wasser hinzu, verdampft in einer Platinschale zur Trockne und glüht. Durch diese Operation wird das Magnesiumchlorid vollständig, die Chloralkalimetalle werden teilweise zunächst in oxalsaure Salze verwandelt, welche beim Glühen kohlensaure Alkalien und Magnesia liefern.

Bei der Anwendung dieser Methode zur Trennung des Lithium von Magnesium erschienen nachstehende Punkte erwähnenswert:

1) Die Veraschung geht nur schwierig vor sich; das schmelzende Lithiumcarbonat greift Platingefässe ausserordentlich stark an. Rein weiss war das Gemenge nie zu erhalten.

2) Ausser der Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonates tritt bei dieser Methode noch der Übelstand hinzu, dass sich beim Ausziehen der veraschten Oxalate mit heissem Wasser das teilweise zersetzte kohlensaure Lithium sehr schwer von den angegriffenen Stellen der Schale entfernen lässt.

3) Um eine vollständige Trennung von Lithium und Magnesium herbeizuführen, ist es erforderlich, das Auswaschen bis zum Fortfall der Flammenreaction durchzuführen, dabei gehen beträchtliche Magnesium-Mengen in Lösung, die, beim Eindampfen des Filtrates ausgeschieden, der ursprünglichen Menge hinzugefügt werden müssen.

Substanz: Li_2SO_4 = 0,2045 gr
Mg = 0,192 „

Gefunden:

Li_2SO_4	= 0,217 gr	Mg	= 0,178 gr
„	= 0,2278 „	„	= 0,169 „
„	= 0,213 „	„	= 0,182 „
„	= 0,28 „	„	= 0,164 „

Die Werte für Lithium fielen um 9 % zu hoch aus; von den drei angeführten Trennungsarten befriedigte die letzte am wenigsten.

Versuche über Darstellung von Lithiumhydrocarbonat.

Lithiumcarbonat ist durch die Eigenschaft ausgezeichnet, sich in kohlensäurehaltigem Wasser leichter, als in reinem zu lösen. Aus diesem Umstande lässt sich die Existenz eines Lithiumhydrocarbonats schliessen. Arfredson [1]) giebt an, dass mit kohlensaurem Lithium gesättigtes Wasser noch mehr davon auflöst, wenn man Kohlensäure durchleitet 100 Teile Wasser sollen dabei 5,25 Teile gesättigtes kohlensaures Salz lösen können.

Nach J. Bedward [2]) nimmt Wasser von dem sauren Carbonate bei 13 ° 5,501 Teile auf.

Beim Stehen an der Luft oder beim Erwärmen geht Kohlendioxyd weg und das normale Salz scheidet sich wieder aus (Rammelsberg).

Troost verfuhr behufs Darstellung des Monocarbonates so, dass er kohlensaures Lithium in Wasser suspendierte und Kohlensäure einleitete.

Um Lithiumhydrocarbonat zu erhalten, war der Gedanke nahe gerückt, nach demselben Princip dabei zu verfahren, wie bei der Bereitung von saurem kohlensaurem Natrium.

---

[1]) Gmelin-Kraut Bd. II.

[2]) Ber. 17. 406.

Zu diesem Zwecke wurde in einer, oben tubulierten, unten mit Wasser abgesperrten, Glasglocke Lithiumcarbonat, auf Uhrgläsern ausgebreitet, circa 3 Wochen der Einwirkung der Kohlensäure ausgesetzt. Die zur Bildung von Monolithiumcarbonat erforderlichen Bedingungen d. h. Kohlensäure und Wasserdampf waren also hier völlig erfüllt. Zum Überfluss wurde ein Teil des Salzes noch mit Wasser zu einem zähen Brei angerührt. Nach Verlauf der oben erwähnten Zeit wurde das Einleiten unterbrochen, und ein Teil durch Überleiten eines trockenen Luftstromes von Wasser befreit. Da es nun wünschenswert erschien, eine etwaige Kohlensäureabgabe festzustellen, so wurde ausser einem Chlorcalcium-U-Rohr, ein Kaliapparat vorgelegt. Die Gewichtszunahme desselben betrug nach 10tägigem Trocknen 0,003 gr.

Eine mit Borax ausgeführte Kohlensäurebestimmung ergab für 0,1038 gr Substanz 0,0631 gr CO_2 = 60,70 %. Diese Zahl nähert sich mehr dem normalen Salz (59,459 % CO_2), als dem sauren mit 64,7 % CO_2.

Auf diese Weise gelangte man nicht zum Ziele, deshalb wurde der von Troost befolgte Weg eingeschlagen:

Etwa 5 gr Li_2CO_3 wurden in 100 ccm Wasser suspendiert und unter Abkühlen ein langsamer Kohlensäurestrom eingeleitet.

Nachdem die Lösung des neutralen Salzes erfolgt war, wurde ein Teil der Flüssigkeit im Reagenscylinder mit absolutem Alkohol überschichtet und zwar in der Weise, dass beim Verschliessen derselben mit einem Stopfen nur wenig Luft sich zwischen Kork und Flüssigkeit befand. Das Ganze stellte man in eine Kältemischung. Natürlicher Weise fand sofort eine Abscheidung eines flockigen Niederschlages statt, der Bläschen von Kohlensäure verlor, jedoch auch aus normalem Salz bestehen konnte.

Wurde indessen der Stopfen gelüftet, und somit der auf dem Gemisch ruhende Druck aufgehoben, so fand lebhafte Gasentwicklung unter Lösung eines Teils des Niederschlages statt. Beim schwachen Erwärmen verstärkte sich das Abscheiden der Kohlensäure.

Zwei Kohlensäurebestimmungen mit je 10 ccm obiger Lösung vorgenommen lieferten 62,44 % und 61,5 % CO_2.

Auch hierbei glückte es nicht aus der Analyse das Bestehen des Monolithiumcarbonates direct nachzuweisen.

Für dessen Bildung spricht jedoch einmal die erhöhte Löslichkeit des normalen Salzes in kohlensäurehaltigem Wasser, sowie andererseits die beim Ausfällen einer solchen Lösung mit Alkohol gemachte Beobachtung der Kohlensäureentwicklung. Alle Umstände deuten darauf hin, dass das Monocarbonat nur unter erhöhtem Druck einigermassen beständig ist; bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen tritt hingegen sofort Zerfall in Li_2CO_3 und CO_2 ein.

Verbindungen des Lithiums mit Schwefel.

1) *Lithiummonosulfid* Li_2S.

Berzelius [1]) stellte Einfach-Schwefellithium durch Glühen von Lithiumsulfat mit nicht überschüssiger Kohle in einer Retorte dar und erhielt dabei eine gelbe Masse, die sich leichter als Lithionhydrat in Wasser löste. Bei vorliegendem Versuch wurde nicht Kohle als Reductionsmittel angewendet, sondern man nahm analog der Berzelius'schen Darstellung des Kaliummonosulfides die Reduction im Wasserstrome vor.

[1]) Roscae u. Schorlemer, Anorgan. Chemie Bd. II.

Zur Ausführung wurde trockenes Lithiumsulfat im Porzellanschiffchen, befindlich in einem Bayonetterohr, im Verbrennungsofen erhitzt.

Das Salz schmolz alsbald zu einer klaren Flüssigkeit, wurde beim stärkeren Glühen dunkler und stellte erkaltet eine krystallinische Masse von rötlicher Farbe dar. Je nach Dauer und Intensität des Erhitzens waren die Schmelzen heller oder dunkler gefärbt. Andauerndes Glühen bei hoher Temperatur führte Zerlegung der Schwefelverbindungen herbei; der aus dem Apparat austretende Wasserstoff wies starke Beimengungen von Schwefelwasserstoff auf. In allen Fällen war die Glasur des Schiffchens angegriffen, die Schwefelverbindungen waren deswegen durch etwas Kieselsäure verunreinigt, welche vielleicht zur Beschleunigung des Verfalls der Sulfide beigetragen haben mochte.

Ein bei mässiger Rotglut erhaltenes Produkt, verunreinigt durch Kieselsäure und wenig Eisen zeigte folgende Zusammensetzung:

Substanz 0,5 gr gelöst in Wasser, SiO_2 abfiltriert, mit Zinkacetat gefällt, im Filtrat nach Entfernen des Zinks das Lithium ermittelt.

Gefunden Li:

1,095 gr Li_2SO_4 = 0,139 gr Li = 27,8 % Li

Gefunden S:

1,0657 gr ZnS = 0,3516 S = 70,32 % S

Der Analyse zufolge war die Verbindung Lithiummonosulfid.

Lithiummonosulfid stellt eine hellrote Masse dar mit krystallinischer Struktur; es löst sich leicht unter Erwärmung in Wasser und zerfliesst an feuchter Luft.

Lithiumsulfhydrat LiHS.

Festes Lithiumsulfhydrat stellte Berzelius [1]) durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über glühendes kohlensaures Lithium dar. Er erhielt auf diese Weise eine blassgelbe Masse, die in der Hitze dunkelbraun wurde und schmolz.

Bei Prüfung dieser Angaben gelangte ich zu demselben Resultat und erhielt eine blass-citronengelbe Masse, die beim Glühen das oben erwähnte Verhalten zeigte und an feuchter Luft zerfloss.

Die quantitative Untersuchung lieferte folgende Zahlen:

Schwefel ermittelt durch Salpeter-Soda-Schmelze.

Substanz: 0,395 gr

S = 0,304 gr = 76,96 %.

Schwefel ermittelt durch Fällen mit Zinkacetat.

Substanz: 0,5 gr

ZnS: 1,169 gr = 0,385 S = 77,10 %.

Lithium-Bestimmung.

Substanz: 0,5 gr

Li_2SO_4 = 0,682 gr = 0,0868 gr Li = 17,36 % Li.

Das Produkt war durch Li_2CO_3 verunreinigt, woraus sich der für Schwefel um 3 % zu niedrig gefundene Wert erklärt.

Lithiumsulfhydrat in wässriger Lösung wird nach Berzelius durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lithiumhydroxyd-Lösung dargestellt.

Derartig erhaltene Lösungen färben sich an der Luft nach kurzer Zeit gelb und trüben sich durch Abscheidung fein zerteilten Schwefels.

Die hierbei erfolgende Bildung von Polysulfiden kann

---

[1]) Gmelin Kraut Bd. II.

auch durch Zusatz von Schwefelblumen zu einer farblosen Lösung erreicht werden.

Um nun eine Oxydation des wässrigen Sulfhydrats zu verhindern, wurde aus dem die Lithium-Lösung enthaltenden Kolben die Luft durch Wasserstoff verdrängt, und nach erzielter Sättigung mit Schwefelwasserstoff der Überschuss derselben durch längeres Einleiten von Wasserstoff beseitigt.

Zur Schwefel- und Lithiumbestimmung wurden je 10 ccm angewendet.

Gefunden:

Li_2SO_4 = 1,422 gr = 0,1811 gr Li = 18,30 %
ZnS = 2,528 gr = 0,834 gr S = 81,21 %

Gefunden:	Berechnet:
Li = 18,30 %	Li = 17,50 %
S = 81,21 %	S = 80,00 %

Lithiumsulfhydrat bildet sich demnach auf dieselbe Weise, wie die entsprechenden Verbindungen des Kalium und Natrium.

Lithiumthiosulfat.

Beim Verdunsten einer wässrigen Lithiumhydrosulfid-Lösung im Vacuum krystallisierten unter Entfärbung der ursprünglich gelb gefärbten Flüssigkeit lange vierseitige Nadeln aus.

Mit verdünnter Schwefelsäure entwickelten die Krystalle beim Erwärmen schweflige Säure und liessen Schwefel fallen.

Auflösungen des Salzes schieden der Luft ausgesetzt

Schwefel aus und enthielten schliesslich nur noch Lithiumsulfat.

Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter Krystallwasserabgabe, doch gehen die letzten Antheile erst bei ungefähr 200 ° fort.

Durch die Analyse bestätigte sich die Existenz des Thiosulfats.

Wasser-Bestimmung.

Substanz: 0,4 gr verloren 0,166 gr H_2O
H_2O = 41,5 %.

Schwefelbestimmung durch Salpeter-Soda-Schmelze.

Substanz: 0,361 gr (wasserfrei)
S = 0,183 gr = 50,61 %

Schwefelbestimmung durch Titration.

Substanz: 0,441 gr (wasserfrei)
$^1/_{10}$-Normal-Jod gebraucht: 34,9 ccm
S_2O_3 = 0,335 gr = 75,96 %
S = 50,64 %

Li_2O-*Bestimmung.*

Substanz: 0,2631 gr (wasserfrei)
Li_2SO_4 = 0,2296 gr = 0,0626 gr Li_2O
= 23,41 % Li_2O

Für die Verbindung lässt sich die Formel:

$$Li_2S_2O_3 + 5H_2O$$

aufstellen.

Verhalten von Lithiumsulfhydrat gegen die Sulfide des Kupfers, Quecksilbers, Zinns, Arsens und Antimons.

Frisch gefälltes Kupfer- und Quecksilbersulfid werden von einer gelben Lithiumsulfhydratlösung nicht gelöst. Selbst nach längerem Stehenlassen in einem verschlossenen Kolben fand beim Übersättigen des Filtrates mit Säure nur Schwefelabscheidung statt.

Durch dieses Verhalten unterscheidet sich Lithiumsulfhydrat von den entsprechenden Kalium- und Ammoniumverbindungen, da vom Kaliumsulfhydrat zwar nicht Schwefelkupfer, jedoch Quecksilbersulfid, vom letzteren Kupfersulfid gelöst wird. Vermöge dieser Eigenschaft dürfte Lithiumsulfhydrat in Fällen, wo neben Kupfer Quecksilber bestimmt werden soll (Fahlerz), gute Dienste leisten, zumal seiner Herstellung keine Schwierigkeiten im Wege stehen.

Ziemlich leicht löslich hingegen in Lithiumhydrosulfid sind die Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon.

Aus concentrirten Auflösungen von Zinnmonosulfid und Antimontrisulfid schieden sich beim Eindampfen krystallinische Massen ab, welche die Existenz von Lithiumsulfostannaten und -sulfantimoniaten vermuten liessen.

Darstellung des Lithiumsulfantimoniats.

Ein Darstellungsversuch von Lithiumsulfantimoniat wurde in folgender Weise vorgenommen.

Man kochte fein gepulvertes Antimontrisulfid unter Zusatz von Schwefelblumen mit einer concentrierten Lithionlauge. Nach Filtrieren durch Glaswolle wurde die siedend heisse Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur Syrup-

consistenz eingedampft und sodann im luftverdünnten Raume neben Natriumhydroxyd und Schwefelsäure verdunstet.

Nach einigem Stehen schieden sich lange, gelbliche Krystalle (Tetraeder?) aus, welche sich an feuchter Luft mit einem rötlichen Überzuge bedeckten. Das Salz war in Wasser sehr leicht löslich; verdünnte Salzsäure fällte orangerotes Antimonpentasulfid, das beim Kochen unter Abscheiden von Schwefel und Schwefelwasserstoffentwicklung in das Trichlorid überging.

Im bedeckten Porzellantiegel erhitzt verlor die Verbindung Wasser und schmolz zu einer dunkelbraunen in Wasser löslichen Masse.

Die Zusammensetzung war folgende:

0,5 gr Substanz verloren 0,1891 gr H_2O

H_2O gefunden: 37,82 %

H_2O berechnet: 37,50 %

Zur Bestimmung der übrigen Bestandteile dienten 0,6 gr des wasserfreien Salzes:

Li_2SO_4 = 0,361 gr = 0,0469 gr Li

Sb_2S_3 = 0,363 gr = 0,26 gr Sb

$BaSO_4$ = 2,1025 gr = 0,289 gr S

In Procenten

Gefunden:	Berechnet:
Li = 7,81 %	Li = 7,78 %
Sb = 43,33 %	Sb = 44,81 %
S = 48,16 %	S = 47,41 %
99,30 %	100,00 %

Es lag also in der That eine dem Schlippe'schen Salz analoge Lithiumverbindung von der Formel:

$$Li_3SbS_4 + 5H_2O$$

vor.

Lithiumpolysulfide.

Vauquelin[1]) erhielt beim Schmelzen von festem Lithionhydrat mit Schwefel eine gelbe, in Wasser lösliche, Masse vom Verhalten anderer Schwefellebern gegen Säuren.

Mit gleichem Erfolg lässt sich Lithiumcarbonat anwenden.

Behufs Darstellung wurden gleiche Teile von Li_2CO_3 und Schwefelblumen nach innigem Mischen in einem bedeckten Porzellantiegel erhitzt, und die Schmelze einige Zeit im ruhigen Fluss erhalten.

Je rach der Dauer des Erhitzens zeigte das erkaltete Produkt eine hellgelbe bis dunkelbraune Farbe.

Die qualitative Untersuchung ergab für mässig geglühte Schmelzen:

mehrfach Schwefellithium,
Lithiumthiosulfat
und schwefelsaures Lithium.

Je heftiger geglüht wurde, um so mehr trat das Thiosulfat in den Hintergrund und verschwand schliesslich völlig.

An feuchter, kohlensäurehaltiger Luft zieht Lithiumschwefelleber Wasser an und zersetzt sich unter Schwefelwasserstoffabgabe.

Analyse der Lithiumschwefelleber.

Es wurde hierbei derartig verfahren, dass zunächst der Gesammtschwefel vermittelst der Soda-Salpeterschmelze bestimmt wurde.

Ein weiterer Teil, gelöst in Wasser, wurde bis auf 100 ccm aufgefüllt und in je 10 ccm wurde ermittelt:

[1]) Gmelin-Kraut Bd. II.

1) der Sulfid-Schwefel (Fällen mit Zinkacetat),
2) das Thiosulfat nach Entfernen des Sulfids in bekannter Weise,
3) die Schwefelsäure nach Verjagen der Sulfide und Zerstörung des Thiosulfates mit verdünnter Salzsäure.

Lithiumschwefelleber I.

a. Gesammtschwefel.

Substanz: 0,7057 gr
Gefunden: $BaSO_4$ = 2,2694 gr = 0,3116 gr S
S = 44,15 % S

b. Sulfid-Schwefel.

Substanz für b, c, d, e: in 10 ccm 0,0796 gr
Gefunden ZnS: 0,0725 gr = 0,0239 gr S
S = 30,00 %

c. Thiosulfat.

$^1/_{100}$ Normal-Jodlösung gebraucht:
1,4 ccm = 0,00896 gr S
S = 1,124 %

d. Schwefelsäure.

Gefunden $BaSO_4$: 0,0673 gr = 0,0092 gr S
S = 11,601 %

e. Lithiumbestimmung.

Li_2SO_4: 0,0425 gr = 0,0055 gr Li
Li = 6,904 %

Lithiumschwefelleber II.

a. Gesammt-Schwefel.

Substanz: 0,4073 gr
Gefunden $BaSO_4$: 1,424 gr = 0,1955 gr S
S = 47,999 %

b. Sulfid-Schwefel.

Für b, c, d, e Substanz in 10 cc: 0,08406 gr
Gefunden ZnS: 0,083 gr = 0,0274 gr S
S = 32,305 %

c. Thiosulfat-Schwefel.

Gebraucht $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung: 2,1 ccm S = 0,001344
S = 1,58 %

d. Sulfat-Schwefel.

Gefunden $BaSO_4$: 0,0883 gr = 0,0121 gr S
S = 14,243 %

e. Lithiumbestimmung.

Gefunden Li_2SO_4: 0,0485 gr = 0,00617 gr Li
Li = 7,26 %

	I	II
Gesammt-Schwefel:	44,15 %	47,999 %
Schwefel aus b, c, d:	42,725 %	48,128 %
Lithium:	6,904 %	7,260 %

Wie ersichtlich besteht die Lithiumschwefelleber aus einem Gemenge von Polysulfiden (Li_2S_3 und Li_2S_5) mit Lithiumsulfat neben wenig Lithiumthiosulfat.

Auffallend ist das starke Zurücktreten des Thiosulfats gegen das Sulfat. Die Verwandschaft des Lithium zu Schwefel scheint demnach keine so enge zu sein, wie dies bei Kalium und Natrium der Fall ist. In dieser Hinsicht neigt das Lithium mehr dem Magnesium zu.

Lithium und Selen.

Beim längeren Kochen von concentrierter Lithionlauge mit feingepulvertem Selen findet eine teilweise Lösung des letzteren statt, die sich dadurch zu erkennen giebt, dass sich das klare Filtrat sofort rot färbt und durch weitere Einwirkung der Luft rotes, fein zerteiltes Selen abgeschieden wird. Nebenbei weist die Lösung in schwachem Masse den bekannten Selenwasserstoffgeruch auf.

Bemerkenswert für die gegenseitige Beziehung von Lithium und Selen hierbei ist, dass die Bildung von Seleniten nicht nachgewiesen werden konnte; denn nach Entfernen der Selenide durch Zinkacetat entfärbte das Filtrat $^1/_{100}$ Normal-Jodlösung nicht. Die durch Einwirkung auf Lithiumhydrosulfid entstehenden Zwischenglieder, wie Sulfite und Thiosulfate, scheinen also beim Selen nicht gebildet zu werden, sondern das erhaltene Lithiumselenid zerfällt direct unter Selenabscheidung.

Rotbraune in der Hitze schmelzende und dabei schwarz erscheinende, sehr unbeständige Massen bekommt man beim Schmelzen von Selen mit festem Lithionhydroxyd (Li_2CO_3 wirkt gar nicht ein). Letztere Körper lösen sich leicht in Wasser mit tiefroter Farbe und sofortiger Trübung, ziehen an feuchter Luft begierig Wasser an und zersetzen sich unter Selenwasserstoffentwicklung in kurzer Zeit.

Da nun bei diesen Versuchen einerseits nur geringe Einwirkung festzustellen war, andererseits der Sauerstoff der Luft störend einwirkte, so war man gezwungen, folgenden Weg einzuschlagen:

In einem Kolben, versehen mit einem Gasableitungsrohr, sowie einem zur Aufnahme von Säure bestimmten Scheidetrichter, wurde aus Seleneisen und verdünnter Salz-

säure Selenwasserstoff entwickelt. Das Seleneisen bereitete man sich am besten durch Mischen äquivalenter Mengen von Eisen- und Selenpulver, welches Gemisch man unter einer Kohlendecke im bedeckten Porzellantiegel schwach erhitzte. Bei dieser Operation ist vorsichtig zu verfahren; denn schon bei dunkler Rotglut geht die Vereinigung so ausserordentlich heftig vor sich, dass Deckel und Tiegelinhalt weit umhergeschleudert werden und der grösste Teil des Selen's durch Verflüchtigung verlor[illegible]

Das Gas wurde durch Wasser gewas[illegible] vermittelst eines Chlorcalciumturmes von übergerissener Feuchtigkeit befreit.

Das so gereinigte Gas leitete man einmal über trockenes, in einem Schiffchen befindliches Lithiumhydroxyd und von da in Lithiumlauge. Aus dem das Lithionhydroxyd enthaltenden Kolben war vor dem Einleiten die Luft durch Wasserstoff verdrängt worden.

Das feste Lithionhydrat färbte sich schon in der Kälte durch Selenwasserstoff gelblich-rot; erhitzt nahm das Produkt eine schwarz-rote Farbe an; die quantitative Untersuchung scheiterte an seiner Unwägbarkeit.

Dagegen glückte es bei Anwendung von Wasserstoff zur Vertreibung der Luft völlig farblose Lösungen von Selenwasserstoff in Lithionlauge herzustellen.

Es wurde nun vermutet, dass beim Einleiten von Selenwasserstoff in wässriges Lithiumhydroxyd sich derselbe Vorgang, wie beim Schwefelwasserstoff abspielen würde.

Eine gewogene Menge Lithiumhydroxyd wurde zu diesem Ende in möglichst wenig Wasser gelöst, und unter oben stehenden Vorsichtsmassregeln Selenwasserstoff bis zur Sättigung durchgeleitet. Den Gas-Überschuss beseitigte man durch Wasserstoff und zwar setzte man das

Verdrängen bis zur völligen Geruchlosigkeit des austretenden Gases fort.

Die Flüssigkeit wurde sodann mit überschüssigem Zinkacetat gefällt, und der Kolben sorgfältig verschlossen.

Berzelius [1]) erwähnt, dass beim Vermischen von Zinksalzen mit wässrigem Selenkalium ein blassroter Niederschlag von Selenzink entstehe. Ich erhielt durch Fällen bei Luftabschluss einen schwach gelblich-weissen flockigen Niederschlag, schwer löslich in kaltem Wasser, der sich bei längerem Stehen an der Luft oder beim Kochen fleischrot färbte.

Dieser Niederschlag wurde rasch abgesaugt zur Entfernung von Zinkacetat mit kaltem Wasser wiederholt ausgewaschen und auf dem Filter mit Salzsäure gelöst. Aus der Lösung schied man in bekannter Weise durch schweflige Säure das Selen ab. Aus der zum grössten Teil von Salzsäure befreiten, mit Ammoniak neutralisierten, Flüssigkeit wurde das Zink als Sulfid gefällt.

Im Filtrate von Zink ermittelte man die Lithiummenge.

Gefunden ZnS: 4,342 gr = 2,909 gr Zn
2,909 gr Zn entsprechen 3,555 gr Se
Gefunden Li_2SO_4: 1,452 = 0,312 gr Li

oder in Procenten:

Gefunden:	Berechnet:
Li: 8,113 %	8,046 %
Se: 91,6 %	90,84 %
H: 1,14 % (berechnet)	1,14 %
100,853 %	100,04 %

Demnach liegt ein Lithiumhydroselenid nach der Formel:

LiHSe

vor.

Lithium und Tellur.

Beim Kochen von Lithiumhydroxyd mit Tellurpulver fand fast gar keine Lösung statt; die Lithionlauge veränderte ihre Farbe nicht und war gänzlich geruchlos.

Schweflige Säure und Salzsäure schlugen aus der klaren Flüssigkeit nur geringe Spuren schwarzen Tellurs nieder.

Auch Schmelzen von Lithiumhydroxyd mit Tellur war von keinerlei Erfolg begleitet.

Es wurde daher versucht durch Tellurwasserstoff auf Lithionlauge eine Einwirkung zu erzielen.

Zur Bereitung von Tellurzink schmilzt man Zink mit Tellur unter einer Kohlendecke zusammen.

Die äusserst heftig vor sich gehende Reaction liefert rötlich-graues auf dem Bruch krystallinisches Tellurzink.

Bei diesem Darstellungsversuch wurde derselbe Apparat, wie beim Lithiumhydroselenid benutzt

Um auf diese Weise einen Tellurwasserstoffstrom zu erzeugen, ist man gezwungen den Kolben zu erwärmen. Hierdurch gelangen, da man Tellurwasserstoff wegen seiner Zersetzbarkeit Wasser gegenüber nicht waschen kann, Salzsäuredämpfe in die Lithionlauge und führen Zerlegung der in geringer Menge entstehenden Lithium-Tellurverbindung herbei.

Zum Ziele würde man meiner Ansicht nach nur durch Einwirkung von Tellur auf metallisches Lithium gelangen; denn alle in dieser Hinsicht angestellten Versuche weisen auf's Deutlichste darauf hin, dass die Verwandtschaft von Lithium und Tellur eine äusserst geringe ist.

Kurz zusammengefasst gestalten sich die Ergebnisse vorliegender Arbeit folgendermassen:

1) Lithiumsulfat ist vor allen anderen Lithiumsalzen zur quantitativen Bestimmung des Lithiums wegen Nichtflüchtigkeit und hoher Beständigkeit geeignet.

Hohe Temperaturen führen Verflüchtigung und Zersetzung des Lithiumchlorides und Carbonates herbei.

Beide Salze sind für die quantitative Lithium-Abscheidung zu verwerfen. Die Abscheidung des Lithiums als Phosphat liefert wegen der Löslichkeit dieses Salzes nur annähernde Werte.

2) Die Trennung von Lithium und Magnesium geschieht am besten vermittelst der Quecksilberoxydmethode.

Der von Classen mit Hülfe von Oxalsäure vorgeschlagene Weg ist ebenso, wie die Barytmethode wegen Zersetzbarkeit und Schwerlöslichkeit des Lithiumcarbonates ungeeignet.

3) Lithiumhydrocarbonat besteht, ist aber unter gewöhnlichen Druckverhältnissen nicht existenzfähig.

4) Lithiumsulfhydrat bildet sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Lithionlauge; Kupfer- und Quecksilbersulfid werden nicht von ihm gelöst. Leicht löslich sind Arsen-Zinn- und Antimonsulfid.

5) Lithiumsulfat kann durch Wasserstoff zu Lithiummonosulfid reduciert werden.

6) Lithiumsulfantimoniat existiert und wird in derselben Weise, wie die entsprechende Natriumverbindung erhalten.

7) Lithiumpolysulfide sind durch Schmelzen von Schwefel mit Lithiumcarbonat darstellbar.

8) Beim Einleiten von Selenwassersoff in Lithiumhydroxyd entsteht Lithiumhydroselenid. Dasselbe ist, wie

alle Lithiumselenverbindungen durch Lufteinwirkung sehr leicht zersetzbar.

9) Tellur wirkt nicht auf Lithiumhydroxyd und Lithiumcarbonat ein. Zur Darstellung von Lithium-Tellurverbindungen wird man wegen der schwachen Verwandtschaft beider vom metallischen Lithium ausgehen müssen.

10) Die nahe Beziehung des Lithiums zum Magnesium und damit seine Stellung im natürlichen System der Elemente bestätigt sich:

a) durch die relativ leichte Zersetzbarkeit seines Chlorids und Carbonates im Vergleich zu den Alkalien;

b) durch die Schwerlöslichkeit seines Phosphates;

c) durch die Unbeständigkeit seiner Schwefel-, Selen- und Tellurverbindungen.